

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

Japanese Patent Application Unexamined Publication No. 50-127900

Publication Date: October 8, 1975

Japanese Patent Application No. 49-33995

Filing Date: March 28, 1974

### Patent Application

1. TITLE OF THE INVENTION

METHOD FOR PRODUCING FINE METAL CARBIDE POWDER

2. INVENTORS

Yumi AKIMOTO et al.

3. PATENT APPLICANT

Mitsubishi Metal Corporation

4. REPRESENTATIVE

Attorney, Kazuo TOMITA

### SPECIFICATION

1. TITLE OF THE INVENTION

METHOD FOR PRODUCING FINE METAL CARBIDE POWDER

2. CLAIMS

A method for producing a fine metal carbide powder, which comprises bringing a sprayed aqueous solution containing a metal salt and carbon dispersed therein in a colloidal state, and a heated gaseous organic material into heat exchanging contact with each other, so as to have a homogeneous fine powder mixture composed of said metal salt and said carbon to precipitate, and

heating said fine powder mixture to a low temperature in vacuum or in a reducing atmosphere, thereby to produce a fine metal carbide powder.

### 3. DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The present invention relates to a method for producing a fine metal carbide powder.

When a cutting tool or the like is produced by a powder metallurgical process using a carbide powder of metal such as W, Ti, Cr, Mo or Ta in the prior art, the metal carbide powder is used in a high amount in the raw material so that the cutting tool has high strength and high hardness. While the cutting tool is produced by molding the powder of metal carbide and sintering the preform, it is desired to use a fine powder that has high activity and good sintering characteristic as the raw material powder. However, it is not easy to produce a fine metal carbide powder having particle size of  $1\ \mu$  or less. For example, a WC powder is produced by mixing a W powder and carbon black or graphite and heating the mixture at a temperature from 1400 to 1500°C for two to three hours. The WC powder produced in such a process, even after being ground with a ball mill, has a particle size of about 1 to 3  $\mu$ . Moreover, it is difficult to obtain a homogeneous WC powder because of unevenness in the mixing process. Metal carbide powders such as TiC, TaC and  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  are also produced similarly by mixing powder of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_3$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  with carbon, and heating the mixture to a high temperature from 2100 to 2300°C in vacuum

so that the powder undergoes carbonizing reaction. In this process, since the carbonizing reaction occurs at a high temperature as described above, sintering occurs between the powder particles during the carbonizing reaction and therefore the TiC, TaC and Cr<sub>3</sub>O<sub>2</sub> powders thus produced have even larger particle sizes than that of the WC powder mentioned previously. Thus fine metal carbide powder cannot be produced conveniently at a low cost with the prior art.

With the background described above, the present invention is intended to provide a method for producing fine metal carbide powder wherein metal salt and carbon consisting of fine particles of several hundred angstroms are mixed uniformly in a fine state of a level of 100 Å and subjected to the carbonizing reaction at a relatively low temperature, thereby to produce a fine metal carbide powder having a particle size of 1 μ or less.

The present invention will now be described in detail below.

A first stage of the present invention is to mix a metal salt and carbon as the raw materials uniformly. According to the present invention, carbon is dispersed in a colloidal state in a aqueous solution containing the metal salt, the aqueous solution is heated to a high temperature and sprayed into contact with a gasified organic material so as to exchange heat, so that a mixed solid powder made from the metal salt and carbon precipitates from the solution. Since the heat exchange proceeds rapidly, the mixed solid powder that precipitates becomes very fine and has the

carbon distributed uniformly therein.

Specific forms of the mixing process will be described below with reference to the accompanying drawing.

A liquid organic material is sent by a pump 2 from a liquid organic material tank 1 into a heater 3 where the organic material is heated and gasified. The gasified organic material of a high temperature is sprayed upward in a reactor vessel 4 from a number of small nozzles 5 opening on the upper side of a pipe 6, that is inserted horizontally into the reactor vessel 4 substantially at the center thereof and is connected to the heater 3, so as to heat the inside of the reactor vessel 4. When the reactor vessel 4 has been heated to a predetermined temperature, the aqueous solution containing the metal salt with carbon dispersed in a colloidal state therein is sprayed into the reaction vessel 4 through a nozzle 7 that is inserted into the reactor vessel 4 vertically at the center of the bottom thereof with the distal end of the nozzle being disposed substantially at the same level as the horizontally inserted pipe 6. Droplets generated by spraying, because of small size, deprive the high-temperature organic material of heat instantaneously so that water of the solution of the raw material evaporates leaving a fine powder mixture of metal salt and carbon precipitated from the solution. The organic material gas introduced into the reaction vessel 4 through the number of small nozzles 5 that open on the upper side of the pipe 6 is deprived of heat through heat exchange with the

sprayed aqueous solution of the raw material, so that a part thereof is liquefied and discharged together with the powder mixture that has precipitated, through a discharge port 8 provided at the bottom of the reactor vessel 4. In this case, since the powder mixture is in dispersed state 10 in the liquid organic material, coagulation of the powder particles mentioned previously does not occur, so that the powder mixture retains the small particle size. Evaporated water is discharged together with the remainder of the gaseous organic material that has not liquefied, through a discharge port 9 provided in an upper portion of the reactor vessel 4.

The organic material introduced into the reaction vessel may be any proper material having a boiling point at 100°C or higher, so that the aqueous solution of the raw material can be evaporated. In practice, however, only a small portion of the aqueous solution can be processed when temperature of the organic material is low, while complete contact between the organic material and the aqueous solution cannot be achieved when the temperature is too high. Therefore, the contact reaction is preferably caused to take place at a temperature usually in a range from 150 to 350°C.

The organic materials that can be used in the present invention include, for example, kerosene and light oil that are fractions of petroleum, biphenyl chloride and silicone oil of high polymer and edible oil.

The metal salt contained in the aqueous solution is

preferably one that decomposes at a relatively low temperature, and does not generate much corrosive gas. When fine powder of Ti carbide is produced, for example, titanium chloride, titanium sulfate, titanium glycerol or the like may be used as the metal salt. When fine powder of W carbide is produced, ammonium tungstate, tungstic acid or the like is preferably used as the metal salt. In the case of Cr carbide, chromium acetate, chromium sulfate or the like may be used and, in the case of Mo carbide, ammonium molybdate or the like may be used effectively as the metal salt.

The metal salts described above are soluble in water. The aqueous solution of the raw materials is prepared by dissolving a predetermined quantity of the metal salt in water and adding a predetermined quantity of carbon that forms a colloid. Since the colloidal carbon has a very small particle size of 20 to 50 Å, it is completely dispersed in the aqueous solution. As a result, the solid powder mixture consisting of carbon and the metal salt, that has precipitated from the aqueous solution of the raw materials prepared as described above, is uniformly mixed and has particle size of several hundred Å.

A second stage of the present invention is to have the solid powder mixture thus generated undergo carbonizing reaction. The carbonizing reaction is caused to take place in vacuum or in hydrogen atmosphere. Since the solid powder mixture obtained in the first stage consists of the metal salt and carbon of fine

particles being mixed, the carbonizing reaction proceeds at a high rate and is able to complete at a low temperature. When WC is produced, for example, carbonizing reaction is observed to start at 700°C, and carbonizing reaction proceeds at 1000°C in the production of TiC. In the carbonizing reaction that proceeds at such a low temperature, fusing or sintering of the powder particles does not occur and therefore carbide powder having particle size of 1  $\mu$  or less can be obtained without grinding.

Now the present invention will be described below by way of examples.

#### Example 1

The aqueous solution of ammonium tungstate containing 40.0 g of W per 1 liter was prepared. A fine carbon powder was added to the solution in an amount of 2.61 g per 1 liter so as to disperse in a colloidal state, thus preparing the aqueous solution of raw material. On the other hand, gas oil was heated to 320°C in the heater so as to evaporate and was introduced into the reaction vessel. After the reaction vessel was heated by the gaseous gas oil, the aqueous solution of raw material was sprayed into the reaction vessel while spraying the gaseous gas oil so that both sprayed liquids make contact with each other and exchange heat, thereby precipitating fine solid powder mixture. Reaction temperature was kept at 250°C in steady state. As the solid powder mixture thus generated was dispersed in the liquefied gas oil and accumulated at the bottom of the reaction vessel, the gas oil



containing the powder was taken out of the reaction vessel through the discharge port provided at the bottom thereof, and was centrifuged so as to separate and recover the powder. The recovered powder mixture was washed in hexane and dried in vacuum at 200°C. Particle size of the powder mixture thus obtained was from 0.01 to 0.03  $\mu$ .

The powder mixture was then heated to 900°C in vacuum of  $10^{-6}$  mmHg for two hours so as to carbonize.

The powder produced by the carbonizing reaction was WC powder having particle size from 0.1 to 0.3  $\mu$ .

#### Example 2

The aqueous solution of chromium acetate containing 769 g of chromium acetate per 1 liter (Cr content 50.0 g/l) was prepared. Carbon was dispersed in a colloidal state in this solution. The solution was sprayed into the reaction vessel so as to precipitate a solid powder mixture, similarly to Example 1. Kerosene was used as the gaseous organic material for heating, and reaction temperature was kept at 230°C. After processing the solid powder mixture similarly to Example 1, the powder mixture was heated to 1400°C in vacuum of  $10^{-6}$  mmHg for two hours so as to undergo carbonizing reaction. The powder produced by this process was  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  powder having particle size from 0.3 to 0.6  $\mu$ .

#### Example 3

Carbon was added in amount of 5.01 g per 1 liter of titanium glycerolate solution containing Ti in a concentration of 20.0 g/l,

so that carbon was dispersed in the solution in a colloidal state, and was caused to undergo a reaction similar to that of Example 1. After the precipitated powder mixture thus obtained was processed similarly to Example 1, the powder mixture was heated to 1300°C in hydrogen atmosphere for two hours so as to undergo carbonizing reaction. The powder produced by this process was TiC having particle size from 0.3 to 0.5  $\mu$ .

According to the present invention, as described above, effects of high industrial usefulness such as capability of producing the fine metal carbide powder at a low cost with very simple operations can be achieved.

#### 4. BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

The accompanying drawing is a schematic diagram showing an embodiment for forming a fine powder mixture composed of a metal salt and carbon.

In the drawing, reference numerals denote the components as follows.

- 1: Liquid organic material tank
- 2: Pump
- 3: Heater
- 4: Reaction vessel
- 5: Small nozzles for spraying gaseous organic material
- 6: Gaseous organic material introducing pipe
- 7: Pipe for spraying aqueous solution of raw material
- 8: Discharge port located at the bottom of reactor vessel

9: Discharge port located at the top of reactor vessel

10: Liquid organic material wherein a precipitated powder mixture is dispersed.

5. LIST OF ATTACHED DOCUMENTS

Specification	one copy
Drawings	one copy
Power of Attorney	one copy
Duplicate of Petition	one copy

6. OTHER INVENTORS

Motohiko YOSHIKUMI



## 特 許 願

(2000)

特 許 庁 長 官 殿 昭 和 49 年 3 月 28 日

- 発 明 の 名 称  
微細金属炭化物粉末の製造法
- 発 明 者  
住 所 埼玉県大宮市大和田 2 丁目 1596 番地  
氏 名 秋 元 勇 巳 (ほか 1 名)  
特 許 出 願 人  
住 所 東京都千代田区大手町 1 丁目 5 番 2 号  
名 称 (氏 名) (526) 三 菱 金 属 株 式 有 限 公 司  
代 表 者 代 表 者 稲 井 好 廣  
4. 代 理 人  
居 所 東京都港区芝罘平町 40 番地  
第 19 森 (永田) ビル 3 階  
〒105 電 話 京 京 504-8858-9  
氏 名 弁 理 士 富 田 和 夫 (7887)

## 明 細 書

### 1. 発 明 の 名 称

微細金属炭化物粉末の製造法

### 2. 特 許 請 求 の 範 囲

カーボンをコロイド状に分散させた金属塩含有の噴霧水溶液とガス状加熱有機体とを熱交換接触させて前記金属塩と前記カーボンとからなる均質微細混合粉末を析出させ、ついで前記微細混合粉末を真空中または還元雰囲気中で低温加熱して微細金属炭化物粉末を生成させることを特徴とする微細金属炭化物粉末の製造法。

### 3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

この発明は微細な金属炭化物粉末の製造法に関するものである。

従来、W、Ti、Cr、Mo、Taなどの金属の炭化物粉末を用いて粉末冶金法により切削工具などを製

① 日本国特許庁

## 公 開 特 許 公 報

① 特 開 昭 50-127900

④ 公 開 日 昭 50. (1975) 10. 8

② 特 願 昭 49-33995

② 出 願 日 昭 49. (1974) 3. 28

審 査 請 求 未 請 求 (全 4 頁)

庁 内 整 理 番 号

2/2/ 41

⑤ 日 本 分 類

15 N2

⑤ Int. Cl<sup>2</sup>

C01B 21/30  
C01B 21/34

造した場合、前記切削工具は高い強度と硬度をもつようになることから、前記金属炭化物粉末はこれらの原料として多量に使用されている。これらの切削工具は、金属炭化物の原料粉末を成型し、焼結することによつて作られるが、この原料粉末としては活性が高く、焼結性の良い微細粉末を用いるのが望ましい。しかし粒度が1μ以下の微細な金属炭化物粉末を製造することは必ずしも容易でない。例えばWC粉末は、W粉末とカーボンプラックまたは黒鉛とを混合し、1400~1500℃の温度で、2~3時間加熱することによつて製造されるが、このようにして製造されたWC粉末は、その粒子の大きさがボールミルで粉砕された後であつても1~3μ程度あり、しかも前記混合の際の不均一性が原因で均質なWC粉末は得にくいのである。また同様に、TiC、TaC、およびCr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>などの金属炭化物粉末の製造も、金属炭化物原料であるTiO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、およびCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の粉末をカーボンと混合し、真空中にて2100~2300℃の高温において炭化反応を行なわせることによつて

製造されるが、前述のように炭化反応が高温のため前記炭化反応中に原料粒子間に焼結が生じ、したがってこの結果得られたTiC、TaC、およびCr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>粉末は、その粒度が前記WC粉末粒度よりさらに大きいものとなる。このように従来技術では微細な金属炭化物粉末を経済的安価に簡易に製造することはできなかつた。

この発明は、上述のような観点から、微細な金属炭化物粉末の製造法を提供し、原料である金属塩とカーボンとの混合を数100Åの単位で微細な状態で均一に行なわせ、ついで比較的低温で炭化反応させて、その粒度が1μ以下の微細な金属炭化物粉末を生成させることに特徴をもつものである。

さらにこの発明について詳述する。

この発明の第1段階は、原料である金属塩とカーボンとを均質に混合させることにある。すなわち、この発明では、カーボンを金属塩を含有する水溶液中に、コロイド状に分散させておき、ついで前記水溶液を高温加熱することによつてガス化

心部から垂直にそう入したノズル7から前記反応器4内に噴霧する。この噴霧によつて形成された液滴は、その粒度が小さいので高温の有機体ガスと瞬時に熱交換し、この結果前記原料水溶液中の水分は蒸発し、前記水溶液から金属塩とカーボンからなる微細な混合粉末が析出する。パイプ6の多数の上向き小孔ノズル5から反応器4内に導入した有機体ガスは、前記噴霧原料水溶液との熱交換によつて熱を奪われ、その一部が液化し、析出した前記混合粉末と一緒に反応器4の底部取出口8から排出される。この場合、前記混合粉末は液状有機体中に分散した状態10になつていたので、前記粉末同志の固着結合は起らず、したがって前記混合粉末は微細な状態が保持されるのである。一方、蒸発した水分は液化しない残部のガス状有機体と一緒に反応器4の上部取出口9から排出される。

前記反応器に導入される有機体としては、その沸点が100℃以上をもつものであれば何でもよく、前記原料水溶液を蒸発させることができる。

している有機体に噴霧接触させて熱交換を行なわせ、前記溶液から金属塩とカーボンからなる固体混合粉末を析出させて混合を行なうのである。この際前記熱交換は急激に行なわれるため、析出する前記固体粉末は非常に微細となり、しかも前記カーボンが均一に分布した状態で混合されるのである。

さらに上記混合の具体的態様を添付図面を参照しながら説明する。

ポンプ2により液状有機体タンク1から液状有機体を加熱器3に送り込み、ここで前記有機体を加熱してガス化する。ついでガス化した高温の有機体を、反応器4のほぼ中央部に横方向からそう入した、前記加熱器3に連結するパイプ6の多数の上向き小孔ノズル5から前記反応器4の内部上方に向けて噴出し、前記反応器4内を加熱する。所定の温度に反応器4が加熱されたならば、カーボンをコロイド状に分散させた金属塩含有の原料水溶液を、前記横そう入パイプ6のレベルにその先端がほぼ位置するように前記反応器4の底部中

ただし、前記有機体の温度が低温であると前記水溶液の処理量が減少し、一方これが高温になりすぎると前記有機体と前記水溶液とが完全接触せず部分接触するようになるので、前記接触反応は通常150～350℃の温度で行なうことが望ましい。

この発明において使用できる前記有機体としては、石油留分である灯油や軽油、高分子の塩化ビフェニールやシリコン油、および食用油などを例示することができる。

また前記水溶液に含有させる金属塩は、比較的低温で分解するものが望ましく、しかもなるべく腐蝕性のガスを発生しないものがよい。例えばTi炭化物微粉末を製造する際には、金属塩として塩化チタン、硫酸チタン、チタングリセロールなどが使用できる。またW炭化物微粉末製造における原料金属塩としてはタングステン塩アンモニウム、タングステン酸などを使用するのがよい。さらに、Cr炭化物の場合には、酢酸クロムおよび硫酸クロムなどを、同様にMo炭化物の場合にはモ

リブデン酸アンモニウムなどを原料金属塩としてそれぞれ有効に使用することができる。

以上例示した金属塩は水に可溶であり、その所定量を水に溶かしておき、これにコロイド状になるカーボンを所定量加えることによつて上述した原料水溶液が調製される。前記コロイド状カーボンは、その粒度が $20 \sim 50 \text{ \AA}$ という非常に微細なものである。前記水溶液中での分散は完全なものとなる。したがつて、このように調製した原料水溶液から析出したカーボンと金属塩とからなる固体混合粉末は、その粒度が数 $100 \text{ \AA}$ 単位のものが均一に混合した状態のものとなつてゐる。

この発明の第2段階は、以上のようにして生成させた前記固体混合粉末を炭化反応させることにある。この炭化反応は真空中または水素雰囲気中で行なわれる。前記第1段階で得られた前記固体混合粉末は、上述のように金属塩とカーボンとが微細な状態で混合されているため、前記炭化反応速度は速く、しかも低温で完結することができる。例えば、WCの生成においては、 $700^\circ\text{C}$ より炭

速心分離器にかけて回収し、ついで前記回収混合粉末をヘキサンにより洗浄した後、 $200^\circ\text{C}$ で真空乾燥を行なつた。この結果得られた混合粉末は、その粒度が $0.01 \sim 0.03 \mu$ の大きさをもつてゐた。

つぎに前記混合粉末を $10^{-6} \text{ mmHg}$ の真空中にて $900^\circ\text{C}$ で、2時間加熱を行つて炭化処理した。

前記炭化反応によつて生成した粉末はWC粉末であり、その粉末の大きさは $0.1 \sim 0.3 \mu$ を示した。

#### 実施例 2

水溶液1ℓにつき7.69gの酢酸クロムを含有する水溶液(Cr含有量 $50.0 \text{ g./ℓ.}$ )に、カーボンをコロイド状に分散させ、実施例1におけると同様に反応器内に噴霧し、固体混合粉末を析出させた。この場合ガス状加熱有機体としては灯油を使用し、反応温度は $230^\circ\text{C}$ に維持した。ついでこの結果得られた固体混合粉末を実施例1におけると同様に処理した後、 $1400^\circ\text{C}$ 、 $10^{-6} \text{ mmHg}$ の真空中で2時間加熱して炭化反応を行なわせた。

化反応の開始が認められ、TiCの生成では $1000^\circ\text{C}$ で炭化が進行することから、このような低温炭化では粉末粒子間に融着や焼結は起らず、したがつて生成した炭化物粉末は粉砕することなしに粒度 $1 \mu$ 以下を保つことができるのである。

つぎにこの発明を実施例により説明する。

#### 実施例 1

Wを1ℓにつき40.0g含むタングステン酸アンモニウム水溶液に、前記水溶液1ℓにつき2.61gのカーボン微粉末を添加してコロイド状に分散させ、原料水溶液を調製した。一方軽油を加熱器により $320^\circ\text{C}$ に加熱しガス化して反応器内に導入した。前記反応器が前記ガス状軽油により加熱された後、前記原料水溶液を、前記ガス状軽油を噴出させながら前記反応器内に噴霧導入して前記軽油と接触させ、熱交換によつて微細な固体混合粉末を析出させた。反応温度は定常状態で $250^\circ\text{C}$ に維持した。生成した前記固体混合粉末は、一部液化した軽油中に分散して前記反応器の底部に溜るので、これを反応器下部取出口から取り出して

この結果生成した粉末はCr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>粉末であり、その粒度は $0.3 \sim 0.8 \mu$ であつた。

#### 実施例 3

Ti含有量 $20.0 \text{ g./ℓ.}$ のチタニウムグリセロール溶液にカーボンを前記溶液1ℓにつき5.01g加えてコロイド状に分散させ、実施例1におけると同様な反応を行なわせた。この結果得られた析出混合粉末を実施例1におけると同様に処理した後、 $1300^\circ\text{C}$ 、水素雰囲気中で2時間加熱して炭化反応を行なわせた。生成した粒子はTiCであり、その粒径は $0.3 \sim 0.5 \mu$ を示した。

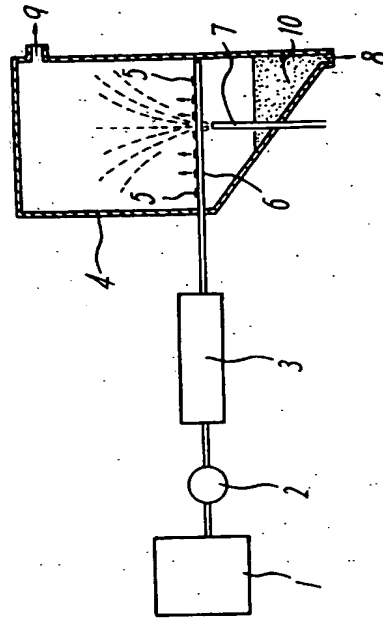
上述のように、この発明によれば、極めて簡単な操作で、経済的安価に微細な金属炭化物粉末が製造できるなど工業上有用な効果がもたらされるのである。

#### 4. 図面の簡単な説明

添附図面は金属塩とカーボンとからなる微細析出混合粉末を形成するための実施態様を示す既略説明図である。

図面において、

1…液状有機体タンク、 2…ポンプ、 3…加熱器、 4…反応器、 5…ガス状有機体噴出用小孔ノズル、 6…ガス状有機体導入用パイプ、 7…原料水溶液噴霧用パイプ、 8…反応器底部取出口、 9…反応器上部取出口、 10…析出混合粉末が分散している液状有機体。



出願人 三菱金属株式会社  
代理人 富田 和 夫

5. 添附書類の目録

明 細 書 1 通  
図 面 1 通  
委 任 状 1 通  
願 書 副 本 1 通

~~出願審査請求書 1 通~~

1/5 削除

3/5 削除

6. 前記以外の発明者、出願人

発 明 者

住所 埼玉県浦和市大東土地区画整理地内 2 街区 3 号

氏名 吉 住 素 彦